PAT-NO:

JP02001158845A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 2001158845 A

TITLE:

FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE:

June 12, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY
NAKAI, YOSHIHIRO N/A
FUJII, HIDEYUKI N/A
YOKOHAMA, HISAYA N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY MITSUBISHI RAYON CO LTD N/A

APPL-NO:

JP11342607

APPL-DATE:

December 1, 1999

INT-CL (IPC):

C08L051/00, C08F285/00, C08L025/00, C08L033/06,

C08L033/18

, C08L101/16

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame retardant resin composition excellent in impact resistance and excellent in chemical resistance and light resistance.

SOLUTION: This flame retardant resin composition comprises at least either

of two kinds of graft copolymers obtained by carrying out graft polymerization

of a composite rubber-like polymer containing an alkyl (meth)acrylate rubber

component with a monomer and a flame retardant. The flame retardant resin

composition may contain (C) a thermoplastic resin and (C) the thermoplastic $\ensuremath{\mathsf{C}}$

3/7/05, EAST Version: 2.0.1.4

resin is preferably a (co)polymer containing at least one kind of a monomer

component selected from an aromatic alkenyl compound component, a vinyl cyanide

compound component and a (meth)acrylic ester component as a constituent.

COPYRIGHT: (C)2001, JPO

DERWENT-ACC-NO:

2001-592452

DERWENT-WEEK:

200366

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Flame resisting resin composition, useful e.g.

for wall

or housing material and electric appliances,

comprises

resin component containing graft copolymers,

and bromine

and antimony compounds

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI RAYON CO LTD[MITR]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0342607 (December 1, 1999) , 1999JP-0273461

(September

27, 1999) , 1999JP-0273462 (September 27, 1999) , 1999JP-0342608

(December 1,

1999) , 1999JP-0342609 (December 1, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

PAGES MAIN-IPC

<u>JP 2001158845 A</u> June 12, 2001 N/A

016 C08L 051/00

TW 527367 A April 11, 2003 N/A

000 C08F 265/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO

APPL-DATE

JP2001158845A N/A 1999JP-0342607

December 1, 1999

TW 527367A N/A 2000TW-0119813

September 26, 2000

INT-CL (IPC): C08F265/00, C08F285/00, C08L025/00, C08L033/06,

C08L033/18 , C08L051/00 , C08L101/16

RELATED-ACC-NO: 2001-350307, 2001-374248 , 2001-491942 , 2002-002312

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001158845A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A flame resisting resin composition comprises 100 parts by

weight of

a resin component containing graft copolymers, 5-40 parts of bromine-type flame

resisting agent and 1-20 parts of an antimony compound.

DETAILED DESCRIPTION - A flame resisting resin composition comprises 100 parts

by weight of a resin component containing component (A) and/or component (B),

5-40 parts of component (D) and 1-20 parts of component (E). Component (A) is

a graft copolymer comprising 20-80 wt% of compounded rubber (produced by

emulsion polymerization of 99-70 wt.% of alkyl (meth)acrylate monomer containing a grafting agent and a crosslinking agent in the presence of 1-30

wt.% of a diene type rubber having a wt. average particle size of 300 nm or

more) and 80-20 wt.% of monomer(s) selected from aromatic alkenyl, (meth)acrylic ester and cyanide vinyl compounds. Component (B) is a graft

copolymer (obtained by emulsion graft polymerization) comprising 20-80 wt.% of

compounded rubber polymer (obtained by polymerizing 99-80 wt.% of a monomer

mixture comprising 0.01-10 wt.% of polyfunctional monomer and 60-99.9 wt.% of

alkyl (meth)acrylate and 0-30 wt.% of a vinyl monomer in the presence of 1-20

wt.% of polyorganosiloxane, by radical polymerization) and 80-20 wt.% monomer(s) selected from aromatic alkenyl, (meth)acrylic ester and vinyl

cyanide compounds. Component (D) is a bromine type flame resisting agent.

Component (E) is an antimony compound.

USE - The flame resisting resin composition is useful for exterior and interior

members and parts, wall material, housing material, electric appliance members and parts etc.

ADVANTAGE - The composition shows excellent flame resistance, high impact

strength, light resistance and chemical resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: FLAME RESISTANCE RESIN COMPOSITION USEFUL WALL HOUSING MATERIAL

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-158845 (P2001-158845A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ	テーマコート*(参考)
CO8L 51/00)	C08L 51/00	4J002
COSF 285/00)	C 0 8 F 285/00	4J026
C08L 25/00)	C08L 25/00	
33/06	3	33/06	
33/18	3	33/18	
		未請求 請求項の数11 OL	(全16頁) 最終頁に続く
(21)出顧番号	特顧平11-342607	(71)出原人 000006035	
		三菱レイヨン	株式会社
(22)出顧日	平成11年12月 1日(1999.12.1)	東京都港区港	南一丁目 6 番41号
		(72)発明者 中井 義博	
•		広島県大竹市	御幸町20番1号 三菱レイヨ
		ン株式会社大	竹事業所内
		(72)発明者 藤井 秀幸	
		広島県大竹市	御幸町20番1号 三菱レイヨ
		ン株式会社大	竹事業所内
		(74)代理人 100064908	
•	•	弁理士 志賀	正武 (外7名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐衝撃性に優れ、かつ、耐薬品性、耐光性に も優れた難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 アルキル(メタ)アクリレートゴム成分を有する複合ゴム質重合体に単量体がグラフト重合した、二種類のグラフト共重合体のうち少なくとも一方と、難燃剤とを含有する難燃性樹脂組成物である。この難燃性樹脂組成物には熱可塑性樹脂(C)が含有されていてもよく、熱可塑性樹脂(C)としては、芳香族アルケニル化合物成分、シアン化ビニル化合物成分、(メタ)アクリル酸エステル成分から選ばれる少なくとも一種の単量体成分を構成成分とする(共)重合体が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)成分および/または(B)成分を含む樹脂成分100重量部に対し、下記の(D)成分5~40重量部と、(E)成分1~20重量部が配合されていることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(A) 重量平均粒子径が300nm以上であるジエン系ゴム(a-1)1~30重量%の存在下で、グラフト交叉剤と架橋剤とを含むアルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)99~70重量%を乳化重合して得られる複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))20~80重量%に、

芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(a-3)80~20重量%が乳化グラフト重合されたグラフト共重合体。

(B) ポリオルガノシロキサン (b-1) $1\sim20$ 重量%の存在下で、多官能性単量体 $0.01\sim10$ 重量%と、アルキル (メタ) アクリレート $60\sim99.9$ 重量%と、これらと共重合可能なビニル単量体 $0\sim30$ 重量%からなる単量体混合物 (b-2) $99\sim80$ 重量%をラジカル重合して得られる複合ゴム質重合体 ((b-1)+(b-2)) $20\sim80$ 重量%に、

芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(b-3)80~20重量%が乳化グラフト重合されたグラフト共重合体。

- (D) 臭素系難燃剤
- (E) アンチモン化合物 ·

【請求項2】 樹脂成分には、さらに熱可塑性樹脂

(C)が含まれることを特徴とする請求項1に記載の難 30 燃性樹脂組成物。

【請求項3】 樹脂成分が、(A)成分および/または(B)成分30~95重量%と、(C)成分70~5重量%とからなることを特徴とする請求項2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 ジエン系ゴム(a-1)は、酸基含有共重合体ラテックスからなる肥大化剤で肥大化されたものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 グラフト共重合体(B)の重量平均粒子 40径が、70~200nmであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性樹脂(C)が、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一種の単量体を構成成分とする(共)重合体であることを特徴とする請求項2ないし5のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 樹脂成分100重量部に対して、塩素化ポリエチレン(F)0.1~10重量部がさらに配合されていることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか 50

に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 樹脂成分100重量部に対して、ポリテトラフルオロエチレン(G)0.001~0.5重量部がさらに配合されていることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】 ポリテトラフルオロエチレン (G) の分子量が100万以上であることを特徴とする請求項8に記載の難燃性樹脂組成物。

量体成分(a-2)99~70重量%を乳化重合して得 【請求項10】 樹脂成分100重量部に対して、ベンられる複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))2 10 ゾトリアゾール系化合物(H)0.1~3.0重量部が0~80重量%に、 さらに配合されていることを特徴とする請求項1ないし 芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アク 9のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項11】 樹脂成分100重量部に対して、シリコーンオイル(I)0.001~0.5重量部がさらに配合されていることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

%と、これらと共重合可能なビニル単量体0~30重量 【発明の属する技術分野】本発明は、耐光性、耐衝撃 %からなる単量体混合物(b-2)99~80重量%を 20 性、成形光沢に優れ、かつ、耐薬品性にも優れた難燃性 ラジカル重合して得られる複合ゴム質重合体((b- 樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂は、各種電機製品、 建材部品等の様々な分野で使用されている。熱可塑性樹 脂のうち、例えばスチレン系樹脂組成物は、その優れた 機械特性や電気的特性から、特に広範囲に使用されてき た。しかし、最近では、テレビセット、CRT、各種コ ンピュータ、OA機器、家電製品などに使用されるスチ レン系樹脂組成物には、以前にも増して非常に高い難燃 性が要求されてきていて、アクリロニトリループタジエ ン-スチレン(ABS)樹脂等のスチレン系樹脂を様々 な方法で難燃化させた難燃性樹脂材料が提案されてい る。樹脂材料の最も一般的な難燃化方法は、ハロゲン系 化合物、アンチモン酸化物等の難燃剤を樹脂に練り込む 方法である。また、高い難燃性の指標としては、例え ば、米国アンダーライターズラボラトリーズ(UL)規 格94に基づく自己消火性(V-0、V-1、V-2ク ラス) が挙げられる。

【0003】樹脂材料に要求される重要な特性としては、その他に耐光性がある。例えば家庭用ガス・水道メーター、屋外照明装置等のように室外で使用される電機機器は、太陽光や降雨、風等にさらされる可能性が高く、このような電機機器に耐光性が不十分な樹脂材料が使用されると、樹脂材料の劣化に伴って意匠性が損なわれたり、さらにはクラックや割れが生じることがある。そのため、室外で使用される電機機器には、優れた耐光性を有する樹脂材料が要求される。しかし、難燃化剤としてハロゲン系化合物が添加された従来のスチレン系樹脂は耐光性が悪いという問題があった。

50 【0004】そこで、このような耐光性が必要とされる

樹脂材料には、耐光性を改善するために紫外線吸収剤や立体障害アミン系光安定剤を添加することが広く行われてきた。また、特開平9-40828号公報や特開平9-48900号公報、特開平9-59463号公報、特開平9-255842号公報、特開平10-7870号公報には、ハロゲン系化合物の中では比較的着色が少ない臭素化ビスフェノール型エボキシ化合物またはその反応物を難燃化剤として使用することによって、耐光性を向上させる手法が提案されている。また、特開平9-235444号公報や特別 開平11-35789号公報には特定の色素や染料または顔料を添加して難燃性樹脂材料の耐光性を改良する手法が提案されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の様な紫外線吸収剤や立体障害アミン系光安定剤を添加する手法や、特開平9-40828号公報や特開平9-48900号公報、特開平9-59463号公報、特開平9-255842号公報、特開平10-7870号公報に提案されている、臭窓化ビスフェノール型エボキシ系化合物またはその反応物を難燃剤として使用する手法、さらには特開平9-235444号公報や特開平11-35789号公報に提案されている特定の色素や染料または顔料を添加する手法では、樹脂材料の耐衝撃性や成形外観、難燃性を維持したまま、耐光性をある程度改良することはできても、耐薬品性をあわせて改良することはできなかった。

【0006】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、耐衝撃性に優れ、かつ、耐薬品性、耐光性にも優れた難燃性樹脂組成物を提供することを課題とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定のグラフト共重合体と、難燃剤とを含有する樹脂組成物の耐光性、衝撃特性、耐薬品性について鋭意検討したところ、驚くべきことに、特定の複合化されたアルキル(メタ)アクリレートゴム成分を有するグラフト共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物が、良好な衝撃特性、難燃性、耐光性、耐薬品性を示すことを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち本発明は、下記の(A)成分および/または(B)成分からなる樹脂成分100重量部に対し、下記の(D)成分5~40重量部と、(E)成分1~20重量部が配合されている難燃性樹脂組成物を要旨とする。

ル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(a-3)80~20重量%が乳化グラフト重合されたグラフト共重合体。

(B) ボリオルガノシロキサン(b-1)1~20重量 %の存在下で、多官能性単量体0.01~10重量% と、アルキル(メタ)アクリレート60~99.9重量 %と、これらと共重合可能なビニル単量体0~30重量 %からなる単量体混合物(b-2)99~80重量%を ラジカル重合して得られる複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))20~80重量%に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(b-3)80~20重量%が乳化グラフト重合されたグラフト共重合体。

(D) 臭素系難燃剤

(E) アンチモン化合物

上記樹脂成分には、さらに熱可塑性樹脂(C)が含まれてもよい。また、上記樹脂成分は、(A)成分および/または(B)成分からなるグラフト共重合体30~95重量%と、(C)成分70~5重量%とからなることが好ましい。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明の難燃性樹脂組成物を構成するグラフト共重合体(A)中のジエン系ゴム(a-1)は、ブタジエン、イソプレン等のジエン成分と、これらと共重合可能な単量体成分を構成成分とするゴム質重合体であり、重量平均粒子径が300nm以上のものである。重量平均粒子径が300nm未満の場合は、最多的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性が低下する。このような重量平均粒子径を有するジエン系ゴム(a-1)は、例えば、酸基含有共重合体ラテックスからなる肥大化剤でジエン系ゴム(a-1)粒子を肥大化することにより得られる。

【0010】肥大化剤として用いられる酸基含有共重合体ラテックスとは、酸基含有単量体と、アクリル酸アルキルエステルとを共重合体の構成成分とする共重合体ラテックスである。酸基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸等が挙げられ、アクリル酸アルキルエステルとしてはアルキル基の炭素数が1~12のアクリル酸アルキルエステルが好ましい。酸基含有共重合体中の酸基含有単量体成分の重量割合は、ジエン系ゴム(a-1)を肥大化させる際のラテックスの安定性が優れ、肥大化して得られるジエン系ゴム(a-1)の平均粒子径を300nm以上に制御しやすいことから、共重合体中3~30重量%、さらに好ましくは10~25重量%である。また、酸基含有重合体ラテックス中の酸基含有共重合体の重量平均粒子径は、ジエン系ゴム(a-1)を肥大化させる際のラテックスの安定性が優力、肥大化して得られるジエン系ゴ

ム(a-1)の平均粒子径を300nm以上に制御しやすいことから、100~200nmが好ましい。肥大化は、乳化重合で得られた小粒子径のジエン系ゴム(a-1)ラテックス中に、上記酸基含有共重合体ラテックスを添加することによって行う。

【0011】グラフト共重合体(A)を構成する複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))は、重量平均粒子径が300nm以上のジエン系ゴム(a-1)1~30重量%の存在下で、グラフト交叉剤と架橋剤とを含むアルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)99~70重量%を乳化重合して得られるものである。ジエン系ゴム(a-1)の量が1重量%未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の低温衝撃特性が低下し、一方、30重量%を超える場合は耐光性が低下する場合がある。

【0012】アルキル (メタ) アクリレート単量体成分 (a-2)中のアルキル (メタ) アクリレートとして は、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、 2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレ ートや、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシル メタクリレート、ローラウリルメタクリレート等のアル キルメタクリレートが挙げられ、特にn-ブチルアクリ レートが好ましい。アルキル (メタ) アクリレート単量 体成分 (a-2) 中のグラフト交叉剤としては、アリル メタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリル イソシアヌレート等が挙げられ、単独または2種類以上 混合して用いられる。アルキル (メタ) アクリレート単一 量体成分 (a-2) 中の架橋剤としてはエチレングリコ ールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタク リレート、1,3ープチレングリコールジメタクリレー ト、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が 挙げられ、単独または2種類以上混合して用いられる。 【0013】複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2)) は、重量平均粒子径が300 n m以上のジエン系 ゴム (a-1) ラテックスに、グラフト交叉剤と架橋剤 とを含むアルキル (メタ) アクリレート単量体成分 (a -2)を添加して乳化重合することによって得られる。 乳化重合には、ラジカル重合開始剤や乳化剤を使用す る。ラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開 始剤または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系 開始剤が用いられる。この中ではレドックス系開始剤が 好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二 ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを 組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。ま た、乳化剤としては特に制限はないが、乳化重合時のラ テックスの安定性が優れ、重合率を高められることか ら、サルコシン酸ソーダ、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナト リウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、ロジン酸石酸 等の各種カルボン酸塩が好ましい。さらにこれらの中で 50

は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の高温成形時の ガス発生が抑制できることからアルケニルコハク酸ジカ リウムが好ましい。

【0014】複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))の粒子径分布には特に制限はないが、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の高温成形時の光沢が優れることから、粒子径が100nm未満の粒子の割合が、5~20重量%である複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))が好ましい。粒子径が100nm未満の粒子の割合が5重量%未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向を示し、一方、粒子径が100nm未満の粒子の割合が20重量%を超えると、最終的に得られる難燃性樹脂組成物を高温成形した時の成形品表面の光沢が低下する傾向を示す。

【0015】グラフト共重合体(A)は、複合ゴム質重 合体((a-1)+(a-2))に、芳香族アルケニル 化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルお よびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種 の単量体成分 (a-3) を乳化グラフト重合して製造す ることができる。単量体成分 (a-3) のうち芳香族ア ルケニル化合物としては、例えばスチレン、αーメチル スチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エス テルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメ タクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等で あり、アクリル酸エステルとしては、例えばメチルアク リレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等 であり、シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリ ロニトリル、メタクリロニトリル等である。これらのう ち、単量体成分(a-3)として、スチレンとアクリロ ニトリルの混合物を使用すると、グラフト共重合体 (A) の熱安定性が優れるため好ましい。

【0016】グラフト共重合体(A)は、複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))20~80重量%に対して、単量体成分(a-3)80~20重量%を乳化グラフト重合させて得られる。このような重量割合で乳化グラフト重合すると、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性がともに優れるため好ましい。単量体成分(a-3)の量が20重量%未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の顔料着色性が低下し、一方、80重量%を超えると耐衝撃性が低下する場合がある。さらに好ましくは、グラフト共重合体(A)中、複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))が40~70重量%で、単量体成分(a-3)は60~30重量%である。このような場合、最終的に得られる難燃性樹脂組成物は良好な耐衝撃性と顔料着色性をバランス良く発現するため好ましい。

【0017】グラフト共重合体(A)を製造する際の乳化グラフト重合は、乳化剤を使用してラジカル重合技術により行う。また、単量体成分(a-3)中には、グラフト率やグラフト成分の分子量を制御するための各種連

鎖移動剤を添加することができる。 この際に用いるラジ カル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤また は酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が 用いられる。この中でレドックス系開始剤が好ましく、 特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせ たスルホキシレート系開始剤が好ましい。乳化剤として は特に制限はないが、乳化重合時のラテックスの安定性 が優れ、重合率が高められることから、サルコシン酸ソ ーダ、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウム、アルケニル 10 コハク酸ジカリウム、ロジン酸石鹸等の各種カルボン酸 塩が好ましい。より好ましくは、最終的に得られる難燃 性樹脂組成物の高温成形時のガス発生を抑制できること からアルケニルコハク酸ジカリウムが好ましい。

【0018】乳化グラフト重合で得られたグラフト共重 合体(A)ラテックスは、ついで、凝固剤を溶解させた 熱水中に投入され、凝析、固化される。凝固剤として は、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸等の無機酸や、塩化カル シウム、酢酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の金属塩 等を用いることができる。このうち、グラフト共重合体 20 (A) の生産性が優れ、かつ、最終的に得られる難燃性 樹脂組成物の成形時における熱着色が優れることから無 機酸が好ましい。ついで、上述のように凝固剤を使用し て固化させたグラフト共重合体(A)を、水または温水 中に再分散させてスラリー状とし、グラフト共重合体 (A) 中に残存する乳化剤残渣を水中に溶出させ、洗浄 する。洗浄後、スラリーを脱水機等で脱水し、得られた 固体を気流乾燥機等で乾燥し、グラフト共重合体(A) が粒子状で得られる。この際の洗浄条件としては特に制 限はないが、乾燥後のグラフト共重合体(A)中に含ま れる乳化剤残渣量が0.5~2重量%の範囲となる条件 で洗浄することが好ましい。グラフト共重合体(A)中 の乳化剤残渣が0.5重量%未満の場合は、最終的に得 られる難燃性樹脂組成物の流動性が低下する傾向を示 し、一方、2重量%を超えると、難燃性樹脂組成物を高 温で成形する際のガス発生量が大きくなる傾向を示す。 グラフト共重合体 (A) 中の乳化剤残渣の量は、上述の グラフト共重合体 (A) の洗浄条件に加え、使用する乳 化剤の量によっても変化する。そこで、グラフト共重合 体(A)中の乳化剤残渣量を0.5~2重量%とするた めに好ましい乳化剤使用量は、得られるグラフト共重合 体(A)100 重量部に対して、0.5~5 重量部であ り、さらに好ましくは0.5~1.5重量部である。 【0019】グラフト共重合体(A)の重量平均粒子径

には特に制限はないが、最終的に得られる難燃性樹脂組 成物の耐衝撃性が優れることから、200~500 nm であることが好ましく、さらに好ましくは230~40 Onm、より好ましくは260~350nmである。ま た、グラフト共重合体 (A) の好ましい特性としては、 20℃/分の昇温条件で熱重量分析した際に、グラフト 50 合物が好ましい。具体的には、βーメタクリロイルオキ

共重合体(A)の重量が1重量%減少する温度が300 ℃以上であることである。この温度が300℃未満の場 合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の高温成形時 のガス発生量が増大する傾向を示す。

【0020】本発明の難燃性樹脂組成物を構成するグラ フト共重合体 (B) 中のポリオルガノシロキサン (b-1)には特に制限はないが、好ましくは、ビニル重合性 官能基を含有するポリオルガノシロキサンである。さら に好ましくは、ビニル重合性官能基を含有するシロキサ ン単位0.3~3モル%と、ジメチルシロキサン単位9 7~99. 7モル%からなり、さらに3個以上のシロキ サン結合を有するケイ素原子がポリジメチルシロキサン 中の全ケイ素原子に対し1モル%以下のポリオルガノシ ロキサンである。 ポリオルガノシロキサン (b-1) 粒 子の大きさには特に制限はないが、最終的に得られる難 燃性樹脂組成物の顔料着色性が優れることから、重量平 均粒子径は200nm以下が好ましく、さらに好ましく は100 n m以下である。

【0021】ポリオルガノシロキサン(b-1)中にお いて、ビニル重合性官能基を含有するシロキサン単位が 0.3モル%未満では、ポリオルガノシロキサン(b-1) とアルキル (メタ) アクリレートゴム (b-2) と の複合化が不十分となる場合がある。その結果、最終的 に得られる難燃性樹脂組成物成形品の表面においてポリ オルガノシロキサン (b-1) がブリードアウトし、成 形品の外観が不良となりやすい。また、ポリオルガノシ ロキサン (b-1) 中のビニル重合性官能基を含有する シロキサン単位が3モル%を超える場合や、3個以上の シロキサン結合を有するケイ素原子がポリオルガノシロ キサン中の全ケイ素原子に対し1モル%を超える場合 は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低 くなりやすい。さらに、最終的に得られる難燃性樹脂粗 成物の耐衝撃性と成形外観がともに優れることから、好 ましくは、ポリオルガノシロキサン(b-1)中のビニ ル重合性官能基を含有するシロキサン単位は0.5~2 モル%、より好ましくは0.5~1モル%である。

【0022】ポリオルガノシロキサン(b-1)の製造 に用いられるジメチルシロキサンとしては、3員環以上 のジメチルシロキサン系環状体が挙げられ、3~7員環 のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリ シロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デ カメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロ ヘキサシロキサン等が挙げられ、これらは単独でまたは 二種以上混合して用いられる。

【0023】ビニル重合性官能基を含有するシロキサン としては、ビニル重合性官能基を含有し、かつ、ジメチ ルシロキサンとシロキサン結合を介して結合しうるもの である。ジメチルシロキサンとの反応性を考慮すると、 ビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシシラン化

シエチルジメトキシメチルシラン、アーメタクリロイル オキシプロピルジメトキシメチルシラン、アーメタクリ ロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、アーメ タクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 アー メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラ ン、アーメタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチ ルシラン、δーメタクリロイルオキシブチルジエトキシ メチルシラン等のメタクリロイルオキシシロキサン、テ トラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビ ニルシロキサン、p-ビニルフェニルジメトキシメチル 10 シランさらにケーメルカプトプロピルジメトキシメチル シラン、アーメルカプトプロピルトリメトキシシラン等 のメルカプトシロキサンが挙げられる。これらビニル重 合性官能基を含有するシロキサンは、単独で、または二 種以上の混合物として用いることができる。

Q

【0024】ポリオルガノシロキサン(b-1)を製造 するためには、まず、ジメチルシロキサンとビニル重合 性官能基を含有するシロキサンからなる混合物に、必要 に応じてシロキサン系架橋剤を添加して、乳化剤と水に よって乳化させてラテックスを得る。ついで、このラテ 20 ックスを高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキ サーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジ ナイザー等を使用して微粒子化させる。ホモジナイザー 等の高圧乳化装置を使用すると、ポリオルガノシロキサ ン(b-1)ラテックスの粒子径の分布が小さくなるの で好ましい。そして、この微粒子化後のラテックスを酸 触媒が含まれる酸水溶液中に添加して高温下で重合させ る。重合の停止は、反応液を冷却し、さらに苛性ソー ダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質で 中和することにより行う。

【0025】酸触媒の添加方法は、あらかじめ、シロキ サン混合物、乳化剤および水とともに酸触媒を混合する 方法でもよいし、高温の酸水溶液を、シロキサン混合物 が微粒子化したラテックス中に一定速度で滴下する方法 でもよい。しかし、得られるポリオルガノシロキサンの 粒子径を制御しやすいことから、シロキサン混合物が微 粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で **満下する方法が好ましい。重合時間は、酸触媒をシロキ** サン混合物、乳化剤および水とともに混合、微粒子化さ せて重合する場合は2時間以上、さらに好ましくは5時 間以上である。シロキサン混合物が微粒子化したラテッ クスを、酸触媒の水溶液中に滴下する方法では、ラテッ クスの滴下終了後1時間程度保持することが好ましい。 また、重合温度は、50℃以上が好ましく、さらに好ま しくは80℃以上である。

【0026】ポリオルガノシロキサン(b-1)を製造 する際に使用されるシロキサン系架橋剤としては、3官 能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメト キシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テト ラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブト 50 リレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレー

キシシラン等が挙げられる。また、乳化剤としては、ア ニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン 酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエー テル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化 剤が使用される。これらの中では、特にアルキルベンゼ ンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウ ムなどのスルホン酸系の乳化剤が好ましい。これらの乳 化剤は、シロキサン混合物100重量部に対して、0. 05~5重量部程度の範囲で使用される。0.05重量 部未満では使用量が少なく分散状態が不安定となり、微 小な粒子径の乳化状態を保てなくなる。また、5重量部 を超えると使用量が多く、乳化剤そのものの色やそれに 起因する熱可塑性樹脂組成物の劣化によって成形品の色 に大きな影響を与える場合がある。

【0027】ポリオルガノシロキサン(b-1)の重合 に用いる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置 換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン 酸などのスルホン酸類および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱 酸類が挙げられる。これらの酸触媒は一種でまたは二種 以上を組み合わせて用いられる。また、これらの中で は、ポリオルガノシロキサン (b-1) ラテックスの安 定化作用にも優れているため、脂肪族置換ベンゼンスル ホン酸が好ましく、n-ドデシルベンゼンスルホン酸が 特に好ましい。また、nードデシルベンゼンスルホン酸 と硫酸などの鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキ サン (b-1) ラテックスに使用した乳化剤の色が難燃 性樹脂組成物成形品の色に与える影響を、小さく抑える ことができる。

【0028】グラフト共重合体(B)を構成する複合ゴ ム質重合体((b-1)+(b-2))は、ポリオルガ ノシロキサン(b-1)1~20重量%の存在下で、単 量体混合物 (b-2) 99~80重量%をラジカル重合 して得られる。複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))中のポリオルガノシロキサン(b-1)の量が1重量%未満では、ポリオルガノシロキサン (b-1)量 が少ないため耐衝撃性が低くなり、20重量%を超える と最終的に得られる難燃性樹脂組成物の顔料着色性が低 下する場合がある。また、最終的に得られる難燃性樹脂 組成物の耐衝撃性と顔料着色性がともに優れることか ら、複合ゴム質重合体 ((b-1)+(b-2))中の ポリオルガノシロキサン (b-1)は、好ましくは6~ 20重量%、さらに好ましくは10~20重量%であ

【0029】単量体混合物(b-2)は、多官能性単量 体0.01~10重量%と、アルキル(メタ)アクリレ ート60~99.9重量%と、これらと共重合可能なビ ニル単量体0~30重量%からなる。多官能性単量体と しては、例えばアリルメタクリレート、エチレングリコ ールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタク

ト、1、4-ブチレングリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性アルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらは単独でまたは二種以上併用して用いることができるが、得られるグラフト共重合体(B)の耐衝撃性と低温度成形時の光沢が、ともに優れることから、アリルメタクリレートと1、3-ブチレングリコールジメタクリレートを併用することが好ましい。また、多官能性単量体は、単量体混合物(b-2)中、通常0.1~10重量%、好ましくは0.2~5重量%、さらに好ま10しくは0.2~1重量%である。

11

【0030】単量体混合物(b-2)を構成するアルキル (メタ) アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ロープロピルアクリレート、ローブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ロラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられる。これらは単独で、または二種以上を併用できるが、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と成形光沢がともに優れることから、特にローブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0031】単量体混合物(b-2)には、アルキル (メタ)アクリレートおよび多官能性単量体以外に、これらと共重合可能なビニル系単量体が含まれていてもよい。共重合可能なビニル系単量体としては、特に制限はないが、例えば、前述の芳香族アルケニル化合物やシアン化ビニル化合物等を任意に利用できる。

【0032】複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))は、ポリオルガノシロキサン(b-1)のラテッ クス中へ、単量体混合物 (b-2)を添加し、通常のラ ジカル重合開始剤を用いて重合することによって得られ る。 単量体混合物 (b-2) は、ポリオルガノシロキサ ン (b-1) のラテックスと、一括で混合されてもよい し、ポリオルガノシロキサン (b-1) のラテックス中 に一定速度で滴下されてもよい。しかし、最終的に得ら れる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が優れることから、ポ リオルガノシロキサン (b-1) のラテックスと一括で 混合される方法が好ましい。重合に用いられるラジカル 重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または 酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用 いられる。この中では、レドックス系開始剤が好まし く、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリ ウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合 わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0033】グラフト共重合体(B)は、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))20~80重量%に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(b-3)80~20重量%

を乳化グラフト重合して得られる。グラフト重合体(B)中、単量体(b-3)が20重量%未満では、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の顔料着色性が低下する傾向を示し、また、80重量%を超えると複合ゴム重合体((b-1)+(b-2))量が低くなるため、耐衝撃性が低くなりやすい。好ましくは、顔料着色性と耐衝撃性がともに優れることから、単量体(b-3)は70~30重量%、さらに好ましくは65~35重量%である。グラフト共重合体(B)の粒子径は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性がともに優れることから、重量平均粒子径が70~200nmであることが好ましく、さらに好ましくは100~150nmである。

【0034】単量体(b-3)に用いられる芳香族アルケニル化合物としては、例えばスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。このうち、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の熱安定性が優れることからスチレンおよびアクリロニトリルの混合物が好ましい。

【0035】グラフト重合体(B)は、複合ゴム質重合 体((b-1)+(b-2))のラテックスに、単量体 (b-3)を加え、ラジカル重合開始剤を作用させるこ とにより、一段であるいは多段で得られるが、最終的に 得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性 が優れるため、二段以上で重合を行うことが好ましい。 単量体 (b-3) 中にはグラフトポリマーの分子量やグ ラフト率を調整するための各種連鎖移動剤を添加するこ とができる。また、グラフト重合の際には、重合ラテッ クスを安定化させ、さらにグラフト共重合体 (B) の平 均粒子径を制御するために乳化剤を添加することができ る。乳化剤としては、特に制限はないが、カチオン系乳 化剤、アニオン系乳化剤およびノニオン系乳化剤等が好 ましい。さらには、スルホン酸塩乳化剤または硫酸塩乳 化剤と、カルボン酸塩乳化剤を併用する方法が好まし い。グラフト重合が終了した後、ラテックスを酢酸カル シウムまたは硫酸アルミニウム等の金属塩が溶解した熱 水中に投入し、凝析、固化することによりグラフト共重 合体 (B) 粒子を分離、回収することができる。

【0036】グラフト共重合体(B)は、アセトン溶媒に対する不溶分を70~99重量%含み、かつ、アセトン可溶分を0.2g/100ccN、Nージメチルホルムアミド溶液として25℃で測定した還元粘度が0.30~0.70d1/gであることが好ましい。アセトン溶媒に対する不溶分が70重量%未満の場合は、最終的

に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、一 方、99重量%を超えると成形光沢が低下する。また、 アセトン可溶分を0.2g/100ccN, Nージメチ ルホルムアミド溶液として25℃で測定した還元粘度が 0.30d1/g未満の場合は、最終的に得られる難燃 性樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、一方、0.70 d 1 /gを超えると低温度成形時の光沢が低下する傾向があ る。最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と低 温度成形時の光沢が、ともに優れることから、アセトン 不溶分のより好ましい範囲は、75~95重量%、さら 10 に好ましくは80~95重量%である。また、アセトン 可溶分を0.2g/100ccN, N-ジメチルホルム アミド溶液として25℃で測定した還元粘度は、より好 ましくは0.50~0.70dl/gで、さらに好まし

13

くは0.55~0.65d1/gの範囲である。 【0037】上記のようなアセトン不溶分量と、アセト ン可溶分の還元粘度を有するグラフト共重合体 (B)を 製造する方法としては特に制限はないが、好ましい製造 方法として、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2)) に単量体 (b-3) をラジカル重合させる際の条 20 件を制御する以下の4種の方法が挙げられる。第1の方 法としては、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2)) に単量体(b-3)を重合させる際に使用するラ ジカル重合開始剤の量を制限する方法が挙げられる。具 体的には、ラジカル重合開始剤として、硫酸第一鉄・エ チレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩、ロンガリットお よびヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレ ート系開始剤を使用する場合は、硫酸第一鉄・エチレン ジアミン四酢酸二ナトリウム塩の使用量か、ロンガリッ トの使用量か、ヒドロパーオキサイドの使用量を少なく する方法である。これらの使用量を多くすることにより アセトン不溶分量は増加し、また、アセトン可溶分の湿 元粘度は低下する傾向にある。第2の方法は、単量体 (b-3)中に、各種メルカプタン化合物、スチレンダ イマー等の連鎖移動剤を添加して使用する方法である。 第3の方法は、重合温度を、用いるラジカル重合開始剤 に適正な温度に制限する方法である。重合温度が低い場 合には発生するラジカル数が少なく、アセトン不溶分量 が少なく、また、アセトン可溶分の還元粘度が高くなる 傾向にある。重合温度が高い場合には、一時的なラジカ 40 ル発生数は多くなるものの、すぐに重合開始剤が消失 し、結果として再びアセトン不溶分量が少なく、また、 アセトン可溶分の還元粘度が高くなる傾向にある。 第4 の方法としては使用する乳化剤の使用量を調節する方法 である。乳化剤量が少ない場合には、アセトン不溶分量 は高くなり、また、アセトン可溶分の還元粘度は上昇す る傾向にある。逆に、用いる乳化剤量が多い場合には、 アセトン不溶分量は低くなり、また、アセトン可溶分の 還元粘度は低下する傾向にある。以上の4方法の中で は、使用するラジカル重合開始剤の量を制限する第1の 50 末端変性品、臭素化エポキシ樹脂(ビスフェノールAタ

方法が、アセトン不溶分の量とアセトン可溶成分の還元 粘度を制御しやすいことから好ましい。

【0038】本発明で使用される熱可塑性樹脂(C)と しては、最終的に得られる難燃性樹脂組成物が、良好な 耐衝撃性、耐光性、顔料着色性を発現することから、ポ リカーボネート樹脂、PBT樹脂、PET樹脂等の樹 脂、芳香族アルケニル化合物成分、シアン化ビニル化合 物成分、(メタ)アクリル酸エステル成分から選ばれる 少なくとも一種の単量体成分を構成成分とする (共)重 合体、芳香族アルケニル化合物成分、シアン化ビニル化 合物成分およびN置換マレイミド成分を構成成分とする 共重合体が好ましい。より好ましくは、芳香族アルケニ ル化合物成分、シアン化ビニル化合物成分、(メタ)ア クリル酸エステル成分から選ばれる少なくとも一種の単 量体成分を構成成分とする (共) 重合体が好ましい。好 ましい熱可塑性樹脂 (C) の具体例としては、アクリロ ニトリルースチレン共重合体 (SAN) 樹脂、ポリメチ ルメタクリレート (PMMA) 樹脂、スチレンーメチル メタクリレート共重合体 (MS) 樹脂、ポリスチレン樹 脂およびアクリロニトリルースチレンーメチルメタクリ レート三元共重合体である。 -

【0039】本発明の難燃性樹脂組成物は、グラフト共 重合体(A)および/またはグラフト共重合体(B)を 含む樹脂成分と、臭素系難燃剤(D)と、アンチモン化 合物(E)を含む。樹脂成分には、さらに熱可塑性樹脂 (C) が含まれていてもよい。本発明の難燃性樹脂組成 物の樹脂成分は、グラフト共重合体(A)10~90重 量%とグラフト共重合体(B)90~10重量%からな ることが好ましい。また、熱可塑性樹脂 (C) をさらに 添加する場合には、樹脂成分中のグラフト共重合体

(A)、グラフト共重合体(B)および熱可塑性樹脂 (C)の重量割合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成 物の耐衝撃性、剛性および耐光性が同時に優れることか ら、グラフト共重合体 (A) および/またはグラフト共 重合体(B)が30~95重量%であり、熱可塑性樹脂 (C)が5~70重量%であることが好ましい。さらに は、樹脂成分中、グラフト共重合体(A)10~90重 量%とグラフト共重合体(B)90~10重量%からな るグラフト共重合体が40~95重量%で、熱可塑性樹 脂(C)が60~5重量%であることが好ましい。 樹脂 成分には、少なくともグラフト共重合体(A)か、グラ フト共重合体 (B) の一種が含まれていればよく、各々 単独で使用しても、併用してもよい。

【0040】本発明で用いられる臭素系難燃剤(D)と しては、特に制限はなく、公知のものが利用できるが、 例えば、テトラブロモビスフェノールAおよびその誘導 体、テトラブロモビスフェノールS、テトラブロモ無水 フタル酸、ヘキサブロモベンゼン、臭素化ジフェニルエ ーテル、臭素化ポリカーボネートオリゴマーおよびその

イプ、ノボラックタイプ) およびその末端変性品、臭素 化フェノキシ樹脂、トリスプロモフェニルフォスフェー ト、臭素化ポリスチレン、臭素化フェニレンエーテルオ リゴマー等が好ましく用いられる。臭素系難燃剤(D) は、用いられる臭素系難燃剤の種類によっても異なる が、臭素含有量が10重量%以上のものが好ましく、さ らには40~85重量%程度のものが好ましい。このよ うな臭素含有量の臭素系難燃剤(D)を使用すると、樹 脂組成物への難燃性付与が高いため好ましい。臭素含有 量の割合が高いものほど、少ない添加量で難燃性以外の 樹脂物性を損なうことなく難燃性を発現できる。臭素系 難燃剤 (D) の配合量としては、要求される難燃性の程 度にもよるが、樹脂成分100重量部に対し、通常5~ 40重量部、好ましくは10~35重量部である。5重 量部未満では樹脂組成物への難燃性付与効果が不十分と なり、40重量部を超えると耐衝撃性や耐熱性が低下す る。

15

【0041】本発明で用いられるアンチモン化合物 (E)は、樹脂組成物の難燃性を向上させるものであ り、公知のものが使用できる。例えば、三酸化アンチモ 20 ン、五酸化アンチモンおよびアンチモン酸ソーダ等のア ンチモン酸塩等が挙げられる。これらのアンチモン化合 物としては、表面に処理を施したものも工業的に入手可 能であり、表面処理を施したものを使用してもよい。ア ンチモン化合物 (E) の使用量は、樹脂成分100重量 部に対し、1~20重量部である。1重量部未満では臭 素系難燃剤(D)との相乗効果による難燃性付与が不十 分であり、20重量部を超えると最終的に得られる難燃 性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する。

【0042】本発明で用いられるポリテトラフルオロエ 30 チレン (F) は、樹脂組成物の難燃性を向上させるもの であり、その組成には特に制限はなく、公知のものを使 用できるが、分子量が100万以上のポリテトラフルオ ロエチレン (F) が好ましい。 ポリテトラフルオロエチ レン (F) の分子量が100万未満では、高度の難燃 性、例えば、UL94規格(米国アンダーライターズ・ ラボラトリーズ) 試験を満足させるためには多量の添加 を必要とし、その結果、最終的に得られる難燃性樹脂組 成物の成形性と機械的強度が低下する。ポリテトラフル オロエチレン (F)は、樹脂成分100重量部に対し て、0.001~0.5重量部配合される。0.001 重量部未満では燃焼時のドリップがしやすくなる等、高 度の難燃性付与が不十分となる傾向があり、0.5重量 部を超えると、成形性、成型品の外観、耐熱性、耐衝撃 性が低下する傾向にある。

【0043】本発明で用いられる塩素化ポリエチレン (F)は、樹脂組成物の難燃性を向上させるものであ り、その種類には特に制限はなく公知のものを使用でき るが、塩素含有量が20~70重量%であるものが好ま しく、さらには30~50重量%のものがより好まし

い。塩素化ポリエチレン (F) の配合量としては、樹脂 成分100重量部に対し、0.1~10重量部である。 0.1重量部未満では燃焼時のドリップがしやすくなる 等、高度の難燃性付与が不十分となる傾向があり、10 重量部を超えると、成形性、成型品の外観、耐熱性、耐 衝撃性が低下する傾向にある。

【0044】本発明に使用されるベンゾトリアゾール系 化合物(G)は、樹脂組成物の耐光性を向上させるもの であり、公知のものが使用できる。例えば、2-(5-10 メチルー2ーヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾー ル、2-(3-テトラブチル-2-ヒドロキシ-5-メ チルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス [4-(1,1,3,3-テトラメチ ルブチル) -6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イ ル) フェノール] 等が挙げられる。 ベンゾトリアゾール 系化合物 (G) の配合量は、樹脂成分100重量部に対 し0.1~3.0重量部である。0.1重量部未満では 最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐光性が悪化する 傾向にあり、3重量部を超えると耐熱性が低下する傾向 にある。

【0045】本発明で使用されるシリコーンオイル (H)は、樹脂組成物の難燃性を向上させるものであ り、例えばポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニ ルシロキサン、ポリメチルハイドロジエンシロキサン等 が挙げられる。さらには、アルキル基の炭素数が通常1 ~18個であるポリジアルキルシロキサンのアルキル基 を、エポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボ キシル変性、およびアルコール変性して得られる変性シ リコーンオイルも使用できる。使用されるシリコーンオ イル (H) の粘度は、25℃の温度において、通常1~ 10000cStであり、好ましくは5~5000cS t、より好ましくは10~2000cStである。粘度 が1 c S t 未満では、目的である難燃性を向上させる効 果が乏しく、一方、10000cStを超えると樹脂へ の相溶性が低下する。シリコーンオイル (H) は、樹脂 成分100重量部に対し、0.001~0.5重量部配 合され、好ましくは0.005~0.2重量部配合され る。シリコーンオイル(H)が0.001重量部未満で は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物がドリップし易 くなり難燃性が悪化する。一方、0.5重量部を超える と難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する場合や、成形 品の表面にシリコーンオイル (H) がブリードアウトす る場合がある。

【0046】本発明の難燃性樹脂組成物は、グラフト共 重合体(A)および/またはグラフト共重合体(B)、 臭素系難燃剤(D)、アンチモン化合物(E)、さらに 必要に応じて、熱可塑性樹脂 (C)、塩素化ポリエチレ ン (F)、ポリテトラフルオロエチレン (G)、ベンゾ トリアゾール系化合物(H)、シリコーンオイル(I)

50 を、押出機または、バンバリーミキサー、加圧ニーダ

一、ロール等の混練機等を用いて溶融混練することによ り製造できる。得られた難燃性樹脂組成物はそのまま で、または、必要に応じて染料、顔料、安定剤、補強 剤、充填材、他の難燃剤、発泡剤、滑剤、可塑剤等を配 合した後、成形品の製造原料として使用することができ る。この難燃性樹脂組成物は、射出成形法、押出成形 法、ブロー成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、イ ンフレーション成形法等の各種成形方法によって、目的 の成形品とされる。このような難燃性樹脂組成物の工業 的用途例としては、車両部品、特に無塗装で使用される 10 下記各成分を10Lのステンレス製オートクレーブに仕 各種外装・内装部品、壁材、窓枠等の建材部品、食器、 玩具、掃除機ハウジング、テレビジョンハウジング、エ*

17

*アコンハウジング等の家電部品、インテリア部材、船舶 部材および通信機器ハウジング等が挙げられる。

[0047]

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさ らに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない 限り、以下の例に限定されるものではない。なお、以下 の例中の%および部数は明記しない限りは重量基準とす

(参考例1) ジエン系ゴムラテックス (G-1) の製造 込み、50℃に昇温した。

	1.0部
不均化ロジン酸カリウム	Ι. Ομ
オレイン酸カリウム	1.0部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物	0.4部
無水硫酸ナトリウム	0.1部
ターシャリードデシルメルカプタン	0.3部
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド	0.5部
1,3-ブタジエン	26.2部
スチレン	1.4部

続いて、ピロリン酸ナトリウムを0.5部と、硫酸第一 鉄を0.005部と、イオン交換水を5部からなる混合 物を添加し、重合を開始した。重合温度57℃で、1, 3-ブタジエンが68.6部、スチレンが3.6部から なる混合物を圧力ポンプにて滴下供給した。次いで、重 合転化率が40%に達した時点で、ノルマルドデシルメ ルカプタンを0.3部添加し、さらに重合を継続した。 8時間後、残存した1,3-ブタジエンを除去し、固形※ ※分が40.2%、重合転化率が97%、重量平均粒子径 70 nmのジエン系ゴムラテックス (G-1)を得た。 【0048】(参考例2) 肥大化用酸基含有共重合体 ラテックス (K-1) の合成

冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応 器内に、窒素気流下で下記各成分を仕込み、攪拌を行い ながら内温65℃に昇温した。

オレイン酸カリウム		2.	2部
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(70%溶液)		3.	6部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物		0.	3部
硫酸第一鉄七水塩	0.	00	3部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.	00	9部
イオン交換水		20	0部

これに、n-ブチルアクリレートを81.5部と、メタ クリル酸を18.5部と、クメンヒドロパーオキシドを 0.5部からなる混合物を2時間かけて添加し、添加終 了後も2時間そのままの温度で重合を継続した。重合転 化率は98%であり、平均粒子径150mmの肥大化用 40 酸基含有共重合体ラテックス (K-1)を得た。

【0049】(参考例3)グラフト共重合体(A-1) の製造

★参考例1で調製したジエン系ゴムラテックス (G-1) 100部(固形分として)に、参考例2で調製した肥大 化用酸基含有共重合体ラテックス(K-1)2.1部 (固形分として)を撹拌しながら添加し、さらに30分 間攪拌を続け肥大化されたジエン系ゴムラテックスを得 た。肥大化後のジエン系ゴムの重量平均粒子径は380 nmであった。次に、試薬注入容器、冷却管、ジャケッ ト加熱機および攪拌装置を備えた反応器に、

肥大化ジエン系ゴムラテックス(固形分として)	10部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.3部
イオン交換水	175部
ブチルアクリレート	40部
アリルメタクリレート	0.16部
1,3-ブチレングリコールジメタクリレート	0.08部
ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド	0.1部

19

た時点で、 を仕込んだ。反応器内の窒素置換を行い、ジャケット加 熱器を60℃まで昇温した。内部の液温が50℃となっ

> 0.00015部 硫酸第一鉄七水塩 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.00045部 0.24部 ロンガリット イオン交換水 5部

に溶解させた水溶液を添加した後、内温を75℃に上昇 させ、ラジカル重合を開始させた。1時間この状態を維 持し、アクリレート成分の重合を完結させ肥大化された ジエン系ゴムとブチルアクリレートゴムとの複合ゴム質※10 は8%であった。次に、

※重合体のラテックスを得た。この複合ゴム質重合体ラテ ックスを少量サンプリングして測定した重量平均粒子径 は300 nmで、粒子径が100 nm未満の粒子の重量

ロンガリット	0.15部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.65部
イオン交換水	10部
からなる水溶液を添加し、次いで	
アクリロニトリル	6.3部
スチレン	18.7部
ターシャリーブチルヒドロパーオサイド	0.11部

の混合液を1時間にわたって滴下し重合した。滴下終了★ ★から5分後、

0.001部 硫酸第一鉄七水塩 0.003部 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.15部 ロンガリット 5部 イオン交換水 からなる水溶液を添加し、次いで 6.3部 アクリロニトリル 18.7部 スチレン 0.19部 ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド

0.014部 ノルマルオクチルメルカプタン ☆し、内温が60℃となった時点で、 からなる混合物を1時間にわたって滴下し重合した。滴

下終了後、温度75℃の状態を10分間保持した後冷却☆

抗酸化剤 (吉富製薬工業 (株) 製アンテージW500) 0.2部 0.2部 アルケニルコハク酸ジカリウム 5部 イオン交換水

からなる水溶液を添加した。以上の操作により、肥大化 されたジェン系ゴムとブチルアクリレートゴムとの複合 ゴム質重合体に、アクリロニトリルとスチレンをグラフ ト重合させたグラフト共重合体 (A-1) のラテックス を得た。得られたラテックス中の重合体の重量平均粒子 径は、325mmであった。次いで、上記グラフト共重 合体(A-1)ラテックスを全ラテックスの1.2倍量 ら投入し、重合体を凝析させた。次いで液温を65℃に 上昇させ5分間保持した後、さらに液温を90℃まで上◆

◆昇させ5分間保持した。次いで析出物を分離した後、こ の回収物を10倍量の蒸留水中に投入後10分間撹拌し て洗浄を行った。この分散液を遠心脱水機で脱水処理 し、さらに80℃で16時間乾燥し、グラフト共重合体 (A-1)を得た。グラフト共重合体 (A-1) 中の残 存乳化剤残渣量は、1.3%、アセトン不溶分量は82 %、アセトン可溶成分の還元粘度は0.65d1/g、 の45℃に加熱した硫酸0.6%水溶液中に攪拌しなが 40 グラフト重合体の重量が1%減少する温度は320℃で あった。

[0050]

(参考例4) ポリオルガノシロキサン (L-1) ラテックスの製造

98部 オクタメチルシクロテトラシロキサン

アーメタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン 2部

を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これに、

0.67部 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 300部 イオン交換水

からなる水溶液を添加し、ホモミキサーにて10000 *kg/cm²の圧力で1回通し、安定な予備混合オルガ 回転/分で2分間撹拌した後、ホモジナイザーに200*50 ノシロキサンラテックスを得た。一方、試薬注入容器、

21

冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応* *器内に、

ドデシルベンゼンスルホン酸

10部

イオン交換水

90部

を投入し、10%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 を調製した。この水溶液を85℃に加熱した状態で、予 備混合したオルガノシロキサンラテックスを4時間に亘 って滴下し、滴下終了後1時間温度を維持し、冷却し た。次いでこの反応物を苛性ソーダ水溶液で中和した。 このようにして得られたポリオルガノシロキサン(L-

※求めたところ、17.7%であった。また、ラテックス 中のポリオルガノシロキサン (L-1) の重量平均粒子 径は50 nmであった。

【0051】(参考例5) グラフト共重合体(B-1)の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装

1) ラテックスを170℃で30分間乾燥して固形分を※10 置を備えた反応器内に、参考例4で製造した、

ポリオルガノシロキサンラテックス (L-1)

45.2部

エマールNC-35 (ポリオキシエチレンアルキル

フェニルエーテルサルフェート; 花王(株)製)

0.2部

イオン交換水

148.5部

を添加混合した後、

nーブチルアクリレート

42部

アリルメタクリレート

0.3部

1,3-ブチレングリコールジメタクリレート

0.1部

t ープチルハイドロパーオキサイド

0.11部

からなる混合物を添加した。この反応器に窒素気流を通 20★で昇温した。内部の液温が60℃となった時点で、 じることによって、雰囲気の窒素置換を行い、60℃ま★

硫酸第一鉄七水塩

0.000075部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

0.000225部

ロンガリット

0.2部

イオン交換水

10部

からなる水溶液を添加し、ラジカル重合を開始させた。 アクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇 した。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重☆

☆合を完結させポリオルガノシロキサン (L-1) とブチ ルアクリレートゴムとの複合ゴム質重合体のラテックス を得た。反応器内部の液温が70℃に低下した後、

ロンガリット

0.25部

イオン交換水

10部

からなる水溶液を添加し、次いで

アクリロニトリル

2.5部

スチレン

7.5部

t ープチルハイドロパーオキサイド

0.05部

の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了◆ ◆後、温度60℃の状態を1時間保持した後、

硫酸第一鉄七水塩	0.001部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.003部
ロンガリット	0.2部
エマールNC-35 (花王 (株) 製)	0.2部
イオン交換水	10部
からなる水溶液を添加し、次いで、	•
west de la company () and an	1 ∩ 🚧

10部 アクリロニトリル 30部 スチレン

t ーブチルハイドロパオキサイド

0.2部

からなる混合物を2時間にわたって滴下し重合した。滴* *下終了後、温度60℃の状態を0.5時間保持した後、

キュメンヒドロパーオキサイド

を添加し、さらに温度60℃の状態を0.5時間保持し※ ※た後冷却した。このラテックスに、

ラテムルASK

(アルケニルコハク酸ジカリウム塩;花王(株)製)

0.5部

添加し、ポリオルガノシロキサン(L−1)とブチルア★50★クリレートゴムとからなる複合ゴム質重合体に、アクリ

ロニトリル、スチレンをグラフト重合させたグラフト共 重合体 (B-1) の重合ラテックスを得た。ラテックス 中のグラフト共重合体 (B-1)の重量平均粒子径は、 120 nmであった。次いで酢酸カルシウムを1%の割 合で溶解した水溶液150部を60℃に加熱し撹拌し た。この中へグラフト共重合体 (B-1) のラテックス 100部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物を分離 し、洗浄した後、遠心器 (国産遠心器 (株) 製; H-1 30E) を用いて1800回転毎秒の条件で2分間脱水* *処理した。次いで、85℃で24時間乾燥し、グラフト 共重合体 (B-1)を得た。また、グラフト共重合体 (B-1)中のアセトン不溶分は85%であり、アセト ン可溶成分の還元粘度は0.58dl/gであった。 【0052】(参考例6)グラフト共重合体(X-1) の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装 置を備えた反応器に、

アルケニルコハク酸シカリワム	U. I 部
イオン交換水	175部
nーブチルアクリレート	50部
アリルメタクリレート	0.20部
1,3-ブチレングリコールジメタクリレート	0.1部
ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド	0.1部

を仕込んだ。この反応器に窒素気流を通じることによっ ※部の液温が50℃となった時点で、

て、雰囲気の窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内※

0.00015部 硫酸第一鉄七水塩 0.00045部 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.24部 ロンガリット 5部 イオン交換水

からなる水溶液を添加した後内温を75℃に上昇させ、 ラジカル重合を開始させた。1時間この状態を維持し、 アクリレート成分の重合を完結させブチルアクリレート ゴムのラテックスを得た。このアクリレートゴム重合体 ラテックスを少量サンプリングして測定した複合ゴム重 合体の重量平均粒子径は、270 nmで、全重量に対す る100 nm未満の粒子の重量は3%であった。以下、 アルケニルコハク酸ジカリウムの総使用量を合わせた以 重合を行い、ブチルアクリレートゴムに、アクリロニト リルとスチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体 (X-1) のラテックスを得た。得られたラテックス中 のグラフト共重合体 (X-1) の重量平均粒子径は、2 95 n mであった。また、(参考例3)に記載した方法 と同様にしてラテックスからグラフト共重合体(X- ★

★1)の回収処理を行い、グラフト共重合体(X-1)粒 子を得た。グラフト共重合体 (X-1) 中の残存乳化剤 残渣量は1.6%、アセトン不溶分量は78%、アセト ン可溶成分の還元粘度は0.61 d l/g、グラフト共 重合体の重量が1%減少する温度は330℃であった。 【0053】(参考例7)グラフト共重合体(X-2)

参考例1で調製したジエン系重合体ラテックス (G-外は(参考例3)に記載した方法と同様にしてグラフト 30 1)100部(固形分として)に、参考例2で調製した 肥大化用酸基含有共重合体(K-1)ラテックス1.2 部(固形分として)を撹拌しながら添加し、さらに30 分間攪拌を続け肥大化されたジエン系ゴムラテックスを 得た。肥大化後の重合体の重量平均粒子径は310nm であった。次に、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加 熱機および撹拌装置を備えた反応器に、

肥大化ジエン系ゴムラテックス(固形分として)	60部
水酸化ナトリウム	0.10部
デキストローズ	0.45部
フレンーはLi /milinotesiがマンニニ カッカのよれ	. A+. \

イオン交換水(肥大化ジエン系ゴムラテックス中の水を含む)

135部

からなる混合物を50℃に昇温した。その後、

侃 	位. 01節
無水ピロリン酸ナトリウム	0.02部
イオン交換水	5部
からなる水溶液を添加し、さらに、	
アクリロニトリル	12部
スチレン	28部
t ードデシルメルカプタン	0.7部
キュメンヒドロパーオキサイド	0.2部

26

からなる混合物を180分かけて滴下供給し、その間内* *温を50℃から65℃になるように調節した。 滴下終了直後、

キュメンヒドロパーオキサイド

0.1部

を添加し、内温65℃のまま1時間保持し、その後冷却 した。得られたラテックス中の重合体の重量平均粒子径※ ※は、330 nmであった。得られたジエンゴム系グラフ ト重合体のラテックスに、

抗酸化剤 (吉富製薬工業 (株) 製アンテージW-400)

0.2部

25%ロジン酸カリウム水溶液

0.8部 2. 0部

イオン交換水

★m未満の粒子の重量割合

からなる混合物を添加し、その後、このグラフト重合体 ラテックスの1.6倍量の60℃に昇温した1%硫酸水 10 複合ゴム質重合体ラテックスの重量換算粒子径分布を、 溶液中に投入、さらに90℃で5分間保持し、洗浄、乾 燥することによってジエンゴム系グラフト共重合体(X -2) を得た。グラフト共重合体 (X-2) 中の残存乳 化剤残渣量は、1.1%、アセトン不溶分量は83%、 アセトン可溶成分の還元粘度は0.35 d1/g、グラ フト共重合体 (X-2) の重量が1%減少する温度は3 10℃であった。

【0054】参考例中の各種物性の測定は以下の方法で 行った。

- (1) ラテックス中の(共)重合体の重量平均粒子径 MATEC APPLIED SCIENCES社製サブミクロン粒度分布測定 器CHDF-2000を用いて測定した。
- (2) 複合ゴム質重合体中における粒子径が100 n ★

アセトン不溶分 (重量%) =分離処理後の沈殿物乾燥重量/アセトン抽出前の

グラフト共重合体重量 ×100

- (4) グラフト共重合体中のアセトン可溶成分の還元 粘度
- 上記(3)において、遠心分離処理でアセトン不溶分を 分離して得た上澄み液から、アセトン溶媒を減圧蒸発さ せてアセトン可溶成分を析出回収した。次いでこのアセ 30 トン可溶成分0.2gを100ccのN, N-ジメチル ホルムアミドに溶解させて得られた溶液の溶液粘度を、 自動粘度計 (サン電子工業 (株) 製) を用いて25℃で 測定した。そして、同条件で測定した溶媒粘度よりアセ トン可溶分の還元粘度を求めた。
- (5) グラフト共重合体中の乳化剤残渣量

グラフト共重合体中に含まれる乳化剤残渣を、アセトン 溶媒中でメタノールと塩酸によりメチルエステル化させ た後、沪過した。次いで、沪液中の溶媒を減圧除去して 得られた残渣をノルマルヘキサンに溶解させ、これを水 40 洗した後、ガスクロマトグラフィー(島津製作所(株) 製GC-14B)にて定量分析し求めた。

(6)グラフト共重合体の重量が1%減少する温度の測

セイコー電子工業 (株) 製「TG/DTA200」を用 い、昇温条件20℃/分の条件で測定した。

【0055】 (実施例1~4および比較例1~2)参考 例3で製造したグラフト共重合体(A-1)、参考例5 で製造したグラフト共重合体(B-1)、参考例6およ

- MATEC APPLIED SCIENCES社製サブミクロン粒度分布測定 器CHDF-2000を用いて測定し、これより100 nm以下の粒子径重量を求めた。
 - (3) グラフト共重合体中のアセトン不溶分量 冷却管および加熱器を備えたフラスコ中に、グラフト共 重合体約2.5g(秤量)およびアセトン80mlを入 れ、加熱器により65℃で3時間加熱抽出処理を行っ た。冷却後、内液を日立工機(株)遠心分離器を用いて 15000回転/分の条件で30分処理してアセトン不 溶分を分離し、ついで上澄みを取り除いた後の沈殿物を 乾燥後、その重量を測定し、以下の式(1)で算出し た。
- ☆-2)、アクリロニトリル成分29%およびスチレン成 分71%よりなり、N, N-ジメチルホルムアミド溶液 から25℃で測定した還元粘度が0.60d1/gであ るアクリロニトリルースチレン共重合体(SAN樹 脂)、臭素系難燃剤として片末端変性テトラブロモビス フェノールA (坂本薬品 (株) 製「SR-T104 N」)、三酸化アンチモン、塩素化ポリエチレン (ダイ ソー (株) 製「ダイソラックE-230」)、ポリテト ラフルオロエチレン (ダイキン工業 (株) F201 L)、ベンゾトリアゾール系化合物として旭電化工業 (株) 製「アデカスタブLA-36」を表1に示す樹脂 配合にて計量し、さらに、ステアリン酸カルシウム、エ チレンピスステアリルアミドを樹脂成分100部に対し てそれぞれ、1.0部、0.2部添加した後、ヘンシェ ルミキサーを用いて混合し、この混合物を200℃に加 熱した脱気式押出機(池貝鉄工(株)製PCM-30) に供給し、混練してペレットを得た。得られたペレット を用いて測定したアイゾット衝撃強度、メルトフローレ ート (MI)、ロックウェル硬度、成形光沢度、難燃 性、耐薬品性の結果を表1に示す。また、上記の樹脂配 合のうち、使用するカーボンブラックに変えて酸化チタ ン (CR60-2:石原産業(株)製)を3部添加した 以外は同様の方法で白着色ペレットを作製したのち、こ れを用いて白着色成形板を成形した。この白着色板を用 び7で製造したグラフト共重合体 (X-1) および (X☆50 いた耐光性試験結果を表1に示す。

【0056】(1)アイゾット衝撃強度の測定 ASTM D256に準拠した方法により行い、23℃ 雰囲気下で12時間以上アイゾット試験片を放置した後 測定を行った。

27

(2)メルトフローレート (MI)の測定ASTM D1238に準拠する方法で、バレル温度2OO℃、加重49Nの条件で実施した。

(3) 表面硬度 (ロックウェル硬度) の測定 ASTM D785に準拠する方法により行った。

(4)成形光沢度

- 100mm×100mm×3mm板の成形を日本製鋼所
- (株)製射出成形機J85-ELIIを用いてシリンダー設定温度200℃、金型温度60℃、インジェクションスピード50%の条件で行い、得られた成形板を用いて測定した。

(5)難燃性

厚さ1/16インチの試験片を山城精機(株)製射出成 パネル温度63℃、サイ形機SAV-60を用いてシリンダー設定温度200 分)にて500時間処理 で、金型温度60℃の条件で作製し、この試片について の度合い(△E)および UL-94規格の垂直試験法に準じてドリップが起こる 20 保持率により評価した。まで連続して接炎することによりドリップ開始時間を測*

*定してUL-94グレードを決定した。

(6)耐薬品性

樹脂組成物の2mm厚プレス成形板を予め成形し、これより35mm×120mmの試片を切り出し、長径120mm、短径40mmの1/4楕円治具に取り付ける。薬品を試片表面に塗布した後、ポリエチレンフィルムで覆った状態とし、25℃で4時間薬品に暴した。その後、試片の表面状態を観察し、クラックの発生しない最大応力歪み値を耐薬品性の指標とした。また、薬品としては下記のものを使用した。

イソプロピルアルコール

ジオクチルフタレート (DOP)

(株) 花王製マイペット(登録商標)

(7)耐光性

100mm×100mm×3mm白着色板をサンシャインウエザーメーター(スガ試験機(株)製)でブラックパネル温度63℃、サイクル条件60分(降雨:12分)にて500時間処理した後の色差計で測定した変色の度合い(△E)および下記式(2)で算出した光沢度保持率により評価した。

光沢度保持率(%)=500時間曝露後光沢度/曝露前光沢度 ×100…(

2)

[0057]

※ ※【表1】

				実施例 1	実施例 2	宝篮倒 3	虫族例 4	比較例 1	比較例 2
		グラフト共重合体	(A-1)	2 3	46	_	23	_	_
		グラフト共貢合体		23	-	4 6	23	-	-
		グラフト共富合体						4 B	_
	グラフト共軍合体		(X-2)						3 8
	急可愛性	樹脂 (C)	SAN樹脂	5 4	5 4	5 4	5 4	5 4	62
	臭杂系制	燃剤(D)	SR-T104N	2 5	25	25	2 5	2 5	25
樹脂組成物	アンチモン	化合物(E)	三酸化アンチモン	7	7	7	7	7	7
(重量部)	塩素化ポリエ	チレン (F)	ダイソラック	2. 5	2.5	2.5	-	2. 5	2.5
			E-230						
	ポリテトラフ	ルオロエチレン	F201L	-	-	 -	0. 1	-	-
	(G)								
		ソール系化合物	アデカスタブ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0. 5
		H)	LA-36						
		オイル (1)	L-45	0.02		0.02		0.02	0. 02
		ゾット衝撃強度		110	118	109	121	4 5	125
	メルトフローレート (8/10分)			3. 4	3.8	3. 2	3. 1	3. 3	3. 4
	ロックウェル硬度(Rスケール)			97	9.8	9.9	9.8	9 7	9 9
	成形光沢度(%)			9 4	93	9 2	90	93	9 4
物性評価給果	難燃性 [UL-94]			V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
			レアルコール(※)	0. 6	0.5	0. 7	0.6	0. 4	≦0.3
	マイベー 耐光性 変色原		レート(DOP) (%)	0.8	0. 6	1.0	0.7	0. 6	≤0.3
			(ット (%)	≥2.0		≥2. 0	≥2. 0	≥2. 0	0. 6
			度(一)	17	16	17	1 4	16	29
		光沢度	保持率(%)	5.5	64	52	5.8	53	2 6

【0058】実施例および比較例より、次のことが明らかとなった。

- 1) 実施例1~4の、グラフト共重合(A-1)および/またはグラフト共重合(B-1)を含有する樹脂組成物は、いずれも高いアイゾット衝撃強度、良好な成型外観および難燃性、耐光性、耐薬品性を示した。
- 2) 特定の複合ゴム質重合体を適用していないアクリ 難燃性を示すものの、耐光性および耐薬品で ルゴム系グラフト共重合体 (X-1) のみを含有する比★50 よって、この樹脂組成物の利用価値は低い。
- ★較例1の樹脂組成物は、良好な難燃性および成形外観、耐光性、耐薬品性を示すものの、耐衝撃性に劣った。よって、この樹脂組成物の工業的価値は低い。
 - 3) 特定の複合ゴム質重合体を適用していないジエンゴム系グラフト共重合体 (X-2) のみを含有する比較例2の樹脂組成物は、良好な耐衝撃性および成形外観、 難燃性を示すものの、耐光性および耐薬品性に劣った。 トゥアニアの樹脂組成物の利用価値は低い

30

[0059]

【発明の効果】以上説明したように本発明の難燃性樹脂 組成物は、二種のグラフト共重合体(A)および(B) の少なくとも一方を含有し、さらに臭素系難燃剤(D) とアンチモン化合物 (E) を含有するので、難燃性に優れていることはもちろん、衝撃強度、耐光性、耐薬品性にも優れている。よって、本発明の難燃性樹脂組成物は、産業における利用価値が極めて大きい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

C08L 101/16

FΙ

テーマコード(参考)

C08L 101/00

(72)発明者 横浜 久哉

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

Fターム(参考) 4J002 BB244 BC06Y BD154 BG03Y

BG05Y BG07Y BG09Y BN20X BN21W BN22W CF05Y CG01Y

CP035 CP095 DE097 EB046 EB136 EU178 FD048 FD135

GQ00

4J026 AC15 BA04 BA05 BA06 BA27

BA31 BB01 BB03 BB04 DA04

DA07 DA12 DA13 DA16 DB04

DB12 DB13 DB16 FA02 GA09